

*К.В. Костромин, И.К. Новоселов, А.А. Бир, И.Н. Звонков, В.С. Весновский, Б.Я. Зильберман, Д.В.Рябков, А.Ю. Николаев, Н.Е. Мишина, И.В. Блажева, М.С. Агафонова-Мороз, А.П. Хомяков*  
kostromin@sniihim.ru

## **ОБРАЩЕНИЕ С ЖРО МЕТОДОМ УПАРИВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ФТОР-ИОНА**

*Аннотация:* Новые подходы к переработке жидких радиоактивных отходов от экстракционной переработки сильно выгоревшего отработанного ядерного топлива, испытанные на модернизированной экспериментальной установке испарителя.

*Ключевые слова:* упаривание, ректификация, абсорбция, аппарат, азотная кислота, фтор-ион.

*Abstract:* New approaches to the processing of liquid radioactive waste from extraction re-processing of highly burnt-up spent nuclear fuel tested in upgrade experimental evaporator system.

*Keywords:* evaporation, rectification, absorption, equipment, nitric acid, fluorine ion.

### **Введение**

Применение тяжелого фторированного разбавителя Ф-3 для экстракционного фракционирования ВАО позволяет достичь высокой емкости по извлекаемым металлам и хорошим гидродинамическим характеристикам. Сравнительно высокая растворимость Ф-3 в азотнокислых водных растворах приводит к попаданию во вторичные водные растворы как самого Ф-3, так и продукта его радиолиза фтор-иона. Фтор-ион значительно повышает коррозионную активность вторичных водных растворов, также повышается риск зациклировки фтор-иона на головных операциях при схеме переработки ОЯТ с замкнутым циклом по кислоте и воде (дистилляту).

Для решения задачи по очистке регенерированной азотной кислоты на установке концентрирования ВАО от переработки ОЯТ БР была предложена технологическая схема концентрирования с очисткой регенерированной азотной кислоты на стадии ректификации с отгонкой фтор-иона в паровую фазу [1-3] и последующим его щелочным скруббированием.

## Отработка технологии упаривании имитатора ВАО

Проверка технологической схемы и оборудования проведена на опытном выпарном стенде АО «СвердНИИХиммаш», схема которого приведена на рисунке 1. Основное технологическое оборудование опытной выпарной установки приведено на рисунках 2-7.

Упаривание содержащего фтор-ион азотнокислого раствора проводилось в выпарном аппарате с вынесенной зоной кипения и естественной циркуляцией, вторичный пар поступал в ректификационную колонну. Флегма подавалась в верхнюю часть для абсорбции  $\text{HNO}_3$ , в кубовую часть для интенсификации отгонки фтор-иона. Азотную кислоту с концентрацией 12 моль/л  $\text{HNO}_3$  выводили с нижней тарелки колонны ректификационной.

Вторичный пар ректификации содержащий  $\text{HNO}_3$  на уровне 2 г/л (в пересчёте на дистиллят) и фтор-ион поступал в щелочной скруббер, снабженный ситчатыми тарелками, предназначенными для нейтрализации и очистки вторичного пара ректификации от фтор-иона. Тарелки скруббера орошались щелочной флегмой, которая переливалась с последней тарелки в куб доупаривалась.

Вторичный пар скруббирования нейтрализованный и очищенный от фтор-иона поступал в конденсатор, конденсировался и сливался в приёмный бак.

Проведенные ранее испытания показали, что из-за недостаточной тепловой изоляции и, как следствие, потери тепла в выпарном оборудовании образовывалась флегма за счет конденсации части паров. В процессе упаривания это приводило к увеличению концентрации  $\text{HNO}_3$  и фтор-иона в кубовом растворе выпарного аппарата, в ректификационной колонне при этом не удалось достичь необходимого превосходства парового потока над водной флегмой в исчерпывающей части колонны без потери концентрирования азотной кислоты для отгонки фтор-иона.

Для исключения вышеуказанных эффектов опытная установка была модернизирована – на сепаратор выпарного аппарата, ректификационной колонны, а также щелочного скруббера смонтирована теплоизоляция и электрообогрев с автоматизированной системой поддержания заданной температуры стенки.

### **Программа исследований на модернизированной опытной установке**

В ходе испытаний проведено 4 длительных эксперимента продолжительностью от 12 до 19 часов. Во время испытаний производился контроль и замер расходов, поступающих и отводящихся сред, температуры и давления греющего пара, а также температуры и давления растворов в оборудовании.

В программу исследований входило:

- испытание процесса ректификации азотной кислоты, изучение распределения микроколичеств фтор-иона по тарелкам ректификационной колонны
- испытание щелочного скруббера при улавливании фтор-иона, а также оценка эффективности конструкции скруббера с целью выработки рекомендаций по разработке технического проекта.

Имитационный раствор ВАО представлял собой раствор, содержащий: азотную кислоту и фтор-ион соответственно:

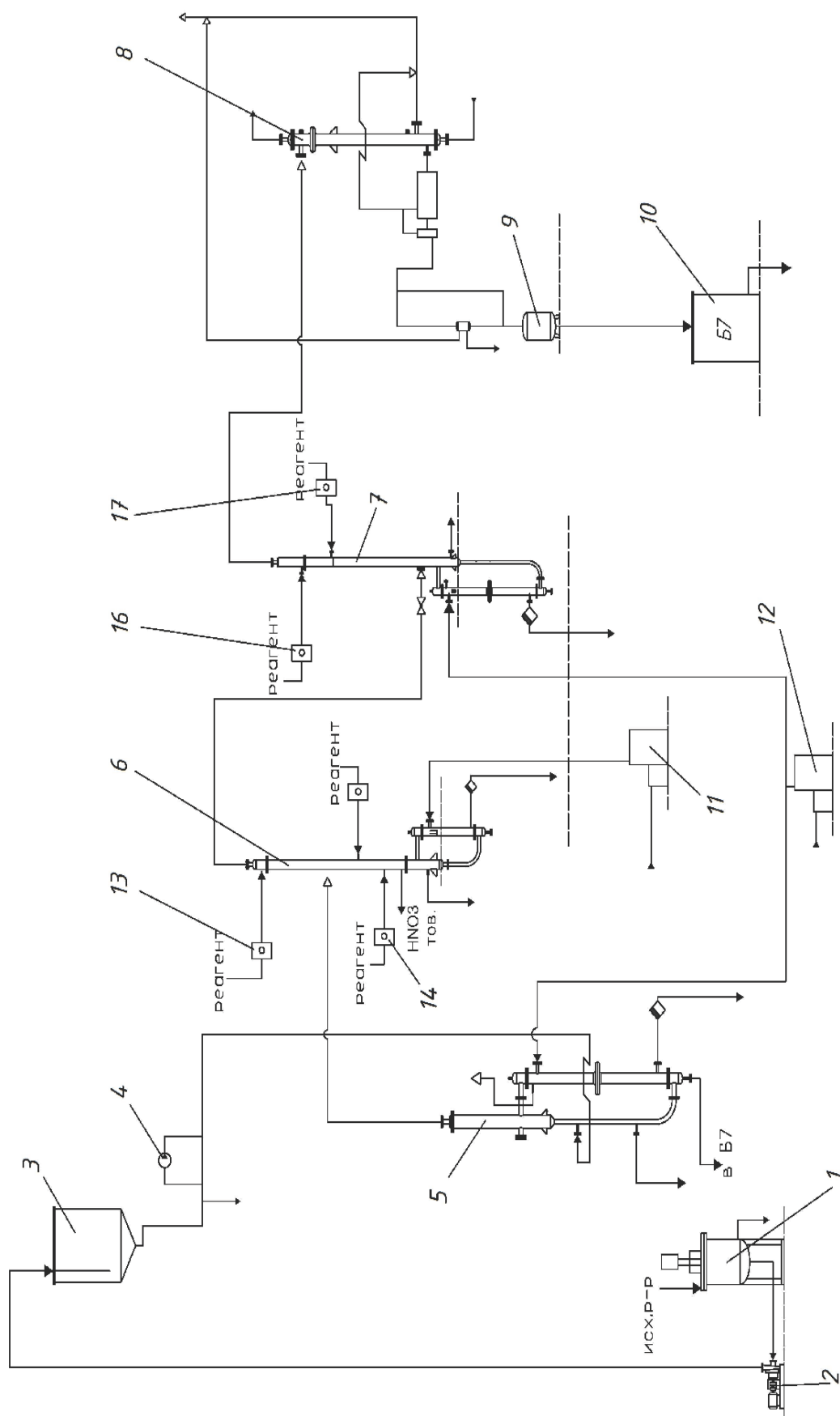
- для 1 опыта – 1,06 моль/л, 21 мг/л;
- для 2 опыта – 1,06 моль/л, 21,4 мг/л;
- для 3 опыта – 2,0 моль/л, 20,5 мг/л;
- для 4 опыта – 1,5 моль/л, 20,5 мг/л;

### **Результаты эксперимента**

В результате первых двух опытов не удалось достичь концентрации регенерированной кислоты 12 моль/л и для достижения гидродинамической стабильности работы ректификационной колонны принято решение имитировать схему с рефлаксом азотной кислоты. По результатам проведённых экспериментов был выбран оптимальный состав исходного раствора для проведения 4-го эксперимента.

В процессе экспериментов отбирались пробы выходящих продуктов, включая пробы с тарелок ректификационной колонны и щелочного скруббера. Пробы анализировали на содержанием в них азотной кислоты и наличие в растворах фтор-иона.

Выборка полученных результатов приведена в таблицах 1-4.



1 – бак с мешалкой, 2, – насос, 3 – бак напорный, 5 – аппарат выпарной, 6 – колонна ректификационная, 7 – скруббер щелочной, 8 – конденсатор, 9 – бак дистиллята, 10 – бак приемный, 11,12 – электропарогенератор, 13, 14, 16, 17 – насос-дозатор.

Рисунок 1 – Схема опытной выпарной установки АО «СвердНИИХиммаш»



Рисунок 2 – Аппарат выпарной

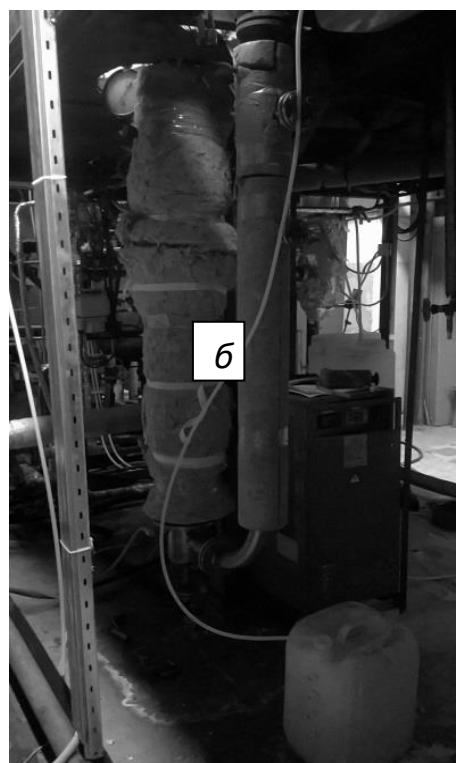
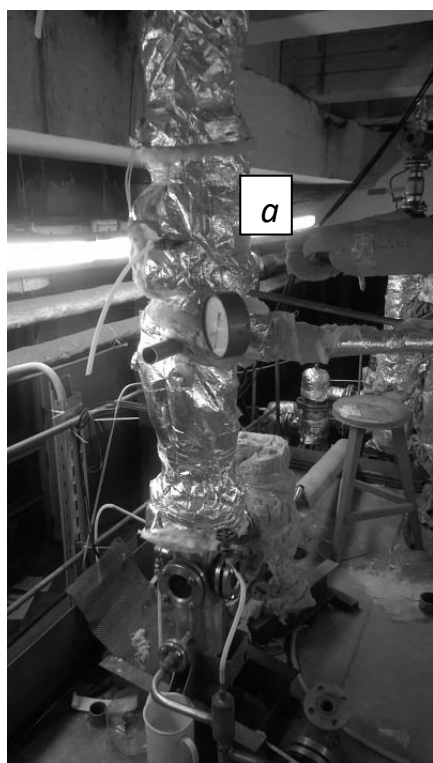


Рисунок 4 – Щелочной скруббер:  
а-сепаратор и кубовая часть, б-греющая камера

Таблица 1 – Теплотехнические характеристики установки

№ опы-та	вре-мя	F исх, л/ч	Выпарной аппарат					Gк, л/ч	Скруббер (1 моль/л NaOH)						Гдист, л/ч
			Ткуб °С	Ргп кПа	Тгп °С	Ггп л/ч	Рсеп		F <sub>1</sub> , л/ч	F <sub>2</sub> , л/ч	Gск л/ч	Ггп, л/ч	Ткуб	Ргп	
1	17:30	17,5	109,7	110,0	122,0	22,1	121,4	0,1-0,2	3,8	-	-	4,8	-	-	36,6
	18:30	18,7	111,2	114,0	122,9	24,0	123,0		4,8	-	-	4,6	-	-	33,0
	19:30	16,7	111,7	129,0	124,4	24,0	121,7		6,3	-	-	5,4	-	-	-
	20:00	-	112,0	96,0	122,8	-	120,6		6,3	-	-	-	-	-	-
2	17:00	18,2	112,4	141,8	126,5	-	120,0	0,1-0,3	5,4	-	-	-	86,0	-	-
	18:00	15,4	111,2	125,3	124,2	-	119,1		5,4	-	-	-	87,3	-	-
	19:00	16,3	112,7	186,0	133,0	-	121,7		5,0	-	-	-	99,0	-	-
	20:00	17,6	112,3	144,6	127,6	-	120,0		5,0	-	-	-	90,7	-	-
3	19:30	14,5	114	147,1	127,3	24,4	120,0	0,7	4,7	0,55	-	0	78,6	-	36,0
	20:30	14,3	115,2	147,0	127,2	-	120,9	0,8	4,7	0,65	-	-	73,6	-	-
	21:30	13,1	114,7	126,8	124,4	-	120,4	0,7	4,5	0,65	-	-	62,1	-	-
	22:30	12,2	114,6	125,0	124,0	-	119,6	0,7	4,5	0,55	-	-	53,9	-	-
	23:30	12,1	114,6	119,9	123,2	-	120,2	-	4,5	0,55	-	-	49,8	-	-
4	18:00	14,0	112,2	119,1	122,6	19,9	116,9	0,075	12	0,60	8,0	9,2	101,0	-	22,0
	21:00	13,4	111,6	112,2	128,0	23,8	115,5		12	0,70	8,6	10,4	100,7	-	26,2
	22:30	13,1	112,2	129,5	124,2	-	116,9		7,6	1,40	5,6	-	101,3	-	-
	23:30	14,2	112,7	143,2	126,3	-	117,9		7,6	6,70	6,2	-	101,6	-	-

Таблица 2 – Теплотехнические характеристики установки

№ опы-та	вре-мя	Ректификационная колонна								F <sub>кр</sub> (H <sub>2</sub> O), л/ч		
		Gкк л/ч	Gгп л/ч	G16 л/ч	Ткуб °С	Т16 °С	Т5 °С	Т2 °С	Ргп кПа	1 тар	15 тар	Куб
1	17:30	0,1-0,2	17,8	0,20	116,0	116,2	102,9	102,8	-	6,60	-	2,8
	18:30		17,6	0,06	117,7	117,5	103,2	103,1	-			
	19:30		15,6	0,10	117,8	118,7	102,5	102,2	-			
	20:00		-	0,32	118,8	118,7	102,8	102,6	-			
2	17:00	0,1-0,3	-	3,00	120,7	121,6	104,3	103,6	115	6,40	0,20	2,9
	18:00		-	0,76	122,5	122,7	104,5	102,4	175	6,40	0,20	2,9
	19:00		-	1,04	122,2	121,3	105,5	102,5	175	6,40	0,20	2,9
	20:00		-	1,00	122,5	122,2	106,1	103,0	170	6,40	0,20	2,9
3	19:30	-	10,9	1,42	120,2	120,0	113,4	109,4	-	4,11	1,08	2,2
	20:30	-	-	1,50	120,7	120,6	113,5	104,3	150	4,11	1,08	2,2
	21:30	-	-	1,44	120,3	120,4	111,8	102,5	150	4,84	1,09	1,9
	22:30	0,05	-	1,38	120,0	120,3	108,0	101,8	150	4,84	1,09	1,9
	23:30	0,05	-	-	120,0	120,0	113,2	103,5	150	4,84	0,86	1,9
4	18:00	0,07	11,2	1,04	120,4	120,3	111,7	102,0	-	4,60	0,95	2,0
	21:00	0,07	11,7	1,24	120,2	120,2	111,4	102,1	150	4,60	0,93	1,9
	22:30	0,07	-	1,12	121,0	120,9	111,7	102,6	150	4,60	0,93	1,9
	23:30	0,07	-	1,24	121,2	120,9	111,7	102,7	150	4,60	0,92	1,9

Таблица 3 – Концентрация азотной кислоты (моль/л) по тарелкам ректификационной колонны и в выходящих потоках оборудования

№ опыта	HNO <sub>3</sub> исход, моль/л	вре- мя	номера тарелок колонны рект.						куб КР	куб ВА	Скруб.		дистиллят	
			1	2...11	12	13	14	16			NaOH	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	NaOH
1	1,06	17:30	ph=6-7	-	3,4	-	-	8,0	-	-	ph 7	-	-	0,16
		18:30			4,5	-	-	8,8	-	-	ph 7	-	-	0,19
		19:30			5,4	-	-	9,5	-	-	0,5	-	-	0,16
		20:00			7,4	-	-	10	10,3	6,3	0,48	-	-	0,17
2	1,06	17:00	-	-	8,0	-	-	9,4	10,2	5,9	0,09	-	-	0,18
		18:00	-		10,2	-	-	11,2	11,4	6,0	0,16	-	-	0,2
		19:00	-		11,6	-	-	12,2	12	6,2	0,025	-	-	0,13
		20:00	0,03		11,8	-	-	11,8	12	6,0	0,36	-	-	0,14
3	2,0	19:30	0,52	-	10	-	-	10,8	-	-	-	0,11	-	0,1
		20:30	0,52		10,2	-	-	11,2	-	-	-	-	-	0,09
		21:30	0,22		10,2	-	-	11,2	-	-	-	-	-	0,15
		22:30	0,06		10,2	-	-	11,6	11,8	7,6	-	0,46	-	0,17
		23:30	0,36		9,6	-	-	11,8	11,8	7,6	-	0,47	-	0,1
4	1,5	18:00	0,45	-	12,2	-	-	12,8	13,4	7,8	-	0,35	ph 3 – 4	-
		21:00	0,50		-	-	-	12,4	13,0	7,2	0,03	-		-
		22:30	0,45		12,2	-	-	13,2	12,8	7,2	0,07	-		-

Таблица 4 – Концентрация фтор-иона (мг/л) по тарелкам колонны и в выходящих потоках оборудования

№ опыта	время	1	2...11	12	16	куб КР	куб ВА	дист	скруб- бер
1	17:30	-	-	-	18	-	66	<1	3
	18:30	-	-	-	24	-	74	-	-
	19:30	-	-	-	33	-	80	-	-
	20:00	2,2	-	70	48	65	74	1,3	17
2	17:00	-	-	-	92	89	86	-	-
	18:00	-	-	-	96	92	89	-	-
	19:00	-	-	74	80	-	-	-	-
	20:00	18,3	-	63	74	74	93	2,4	8,5
3	19:30	-	-	-	-	-	-	-	-
	20:30	-	-	-	18	-	-	-	-
	21:30	-	-	-	-	-	-	-	-
	22:30	17,4	-	-	-	25	-	-	-
	23:30	74	-	20	15	23	97	2,4	78
4	18:00	36	-	9	5	11	104	<<1	32
	21:00	-	-	-	5	9,4	-	<<1	-
	22:30	35	-	-	5	-	-	<<1	-
	23:30	35	-	7,5	5	9,4	104	<<1	31

## **Заключение**

В ходе проведенных опытов экспериментально исследован процесс упаривания раствора имитатора, ректификации азотной кислоты при паровом питании, включая распределение фтор-иона по тарелкам ректификационной колонны и последующим его щелочным скруббированием.

На основе полученных данных эксперимента удалось изучить распределение фтор-иона по оборудованию опытной выпарной установки. Концентрация фтор-иона в дистилляте после щелочной абсорбции была ниже предела его обнаружения. Основная масса фтора абсорбирована в кубовом растворе щелочного скруббера в виде фторида натрия.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- достигнута концентрация регенерируемой азотной кислоты на 16 тарелке ректификационной колонны 12,8 моль/л. при коэффициенте её очистки от фтор-иона 32;
- достигнута глубокая очистка дистиллята от примесей летучих кислот за счет использования в ректификационной колонне трехзонной структуры подачи флегмы, перемонтажа парового питания под 7 тарелку колонны, увеличенного в два раза числа тарелок щелочного скруббера, а также наличия электрообогрева тарельчатых частей колонны и щелочного скруббера.
- за счет электрообогрева удалось исключить образование паразитной флегмы теплотер в ректификационной колонне, что позволило создать необходимое превосходство парового потока над водной флегмой в исчерпывающей части колонны без потери концентрирования регенерируемой азотной кислоты для отгонки летучих кислот (в частности фтор-иона).

Результаты стендовых испытаний показали принципиальную возможность предложенного способа очистки регенерированной азотной кислоты на стадии ректификации с отгонкой фтор-иона в паровую фазу с последующим его скруббированием применительно к установке концентрирования ВАО от переработки ОЯТ БР.

## ***Библиографический список***

1. Особенности распределения кислот между жидкостью и паром в системах  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{HNO}_3\text{-HA-H}_2\text{O}$  в выпарных аппаратах / Б. Я. Зильберман, М. Н.



- Макарычев-Михайлов, Д. В. Рябков [и др.] // Химическая технология. – 2009. – № 12. – С. 755–763.
2. Очистка азотной кислоты от примесей летучих кислот при ректификации в ходе упаривания отходов переработки ОЯТ АЭС / Б. Я. Зильберман, М. Н. Макарычев-Михайлов, Д. В. Рябков [и др.] // Химическая технология. – 2010. – № 11. – С. 688–693.
  3. Пат. 2372279 Рос. Федерация, МПК C01B 21/46, G21F 9/08. Способ регенерации азотной кислоты : № 2008103055/15 : заявл. 28.01.2008 : опубл. 10.11.2009 / Иванов И. Б., Зильберман Б. Я., Макарычев-Михайлов М. Н., Рябков Д. В. ; патентообладатель ФГУП «ПО Маяк», ФГУП НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина». – 7 с. : ил.
  4. Пат. 2499308 Рос. Федерация, МПК G21F 9/06. Экстракционная смесь для выделения актинидов из жидких радиоактивных отходов : № 2012101920/07 : заявл. 19.01.2012 : опубл. 20.11.2013 / Аляпышев М. Ю., Бабаин В. А., Елисеев И. И., Ткаченко Л. И., Устынчук Ю. А., Решетова М. Д., Борисова Н. Е., Иванов А. В., Логунов М. В. ; патентообладатель ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», ФГБОУ ВПО «МГУ им. М. В. Ломоносова». – 8 с. : ил.
  5. Extraction reprocessing of HLW by modified SETFICS process / A. Shadrin, V. A. Babain, M. Alyapyshev [et al.] // GLOBAL 2005 : International conference on nuclear energy systems for future generation and global sustainability (Tsukuba, Ibaraki, 9–13 Oct 2005). – Tsukuba, 2006. – P. 129–133.